Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 38, No. 1, Mar.-Apr. 2024, p. 143-160

Cadmium Sorption Kinetics and Isotherm in a Paddy Soil Treated with Magnesium Chloride-Modified Rice Husk Biochar

B. Abolfazli Behrooz[1], S. Oustan[2*], H. Mirseyed Hosseini[3], H. Etesami[3]

1 and 3- Ph.D. Graduated and Associate Professor, Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, respectively.
2- Professor, Soil Science Department, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran
(*- Corresponding Author Email: oustan@hotmail.com)

Received: 12-01-2024 Revised: 01-03-2024 Accepted: 06-03-2024 Available Online: 06-03-2024	**How to cite this article:** Abolfazli Behrooz, B., Oustan, S., Mirseyed Hosseini, H., & Etesami, H. (2024). Cadmium sorption kinetics and isotherm in a Paddy soil treated with magnesium chloride-modified rice Husk biochar. *Journal of Water and Soil, 38*(1), 143-160. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86341.1368

Introduction

Cadmium (Cd) contamination has been a widespread concern in paddy soils because of its subsequent transfer to the food chain. Biochar amendment is proposed to stabilize Cd in the contaminated soils. However, the pristine biochar shows limited functionality towards Cd sorption in practice. Recently, Mg-modified biochars have attracted much attention for their low toxicity. These biochars are coated by MgO or $Mg(OH)_2$ precipitates during the pyrolysis process. Magnesium chloride ($MgCl_2$)-modified biochars have been used widely in the removal of heavy metals from the aqueous solutions. However, there is little literature about their performance in soils. The present study therefore was conducted to investigate the effects of application of unmodified and $MgCl_2$-modified rice husk biochars on the kinetics and isotherms of Cd sorption in a calyey paddy soil.

Materials and Methods

The unmodified and $MgCl_2$-modified biochars were produced from rice husk at 600°C. Some relevant characteristics of the produced biochars (including elemental composition, pzc, $pH_{1:10}$, ash content and BET surface area) were determined. Moreover, the studied soil was taken from a paddy field (0-20 cm) in the Qaemshahr region of Mazandaran province. The biochars (< 0.5 mm) were added to the soil samples at three levels (0, 3, and 5% w/w) and the amended soils were incubated at 25°C for 45 days. Then, the kinetic experiments of Cd sorption at a concentration of 375 mg Cd/L at times of 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24 and 48 hours and the isothermal experiments of Cd sorption at concentrations of 50, 100, 150, 200, 300, 350, 400, 600 and 800 mg Cd/L were performed. In both kinetic and isotherm experiments, a 0.01 M KCl solution was used as the background electrolyte. Finally, the relevant kinetic and isotherm models were fitted to the sorption data and their parameters were calculated.

Results and Discussion

Biochar characterization indicated that modification with $MgCl_2$ resulted in an increase of the O/C ratio (from 0.27 to 0.48) and pH (from 7.67 to 8.60). This modification also increased the H/C ratio (from 0.032 to 0.071) and the specific surface area (from 195.6 to 231.2 m^2/g). As a result, the $MgCl_2$-modified biochar was more hydrophilic and less carbonized than the unmodified one. Moreover, the characteristic peaks of the $MgCl_2$-modified biochar (3700, 1428 and 500 cm^{-1}) were present in its FTIR spectrum. The results revealed that about 74 to 89% of the Cd

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86341.1368

sorption by the soils occurred in times less than 2 hours. With $MgCl_2$-modification, the sorption equilibration time was reduced from 48 hours to 24 hours. In contrast, the unmodified biochar had no considerable effect on the Cd sorption kinetics. Among the kinetic models, the Elovich model with lower SEE was the best to fit the Cd sorption kinetic data. The intra-particle diffusion model was not satisfactory for Cd sorption on the biochars. Freundlich model with lower SEE well described the Cd sorption isotherms. Application of 3% and 5% $MgCl_2$-modified biochar increased the Freundlich K_F parameter by 2.4 and 2.8 times as compared to the control. Moreover, the aforementioned treatments increased the heterogeneity parameter of the Freundlich model (n) from 3.48 to 6.08. The Temkin model could not reasonable fit the sorption data. In contrast, the unmodified biochar did not show any considerable effect on the Cd sorption capacity of the clayey soil used in this research. This finding means that the unmodified biochar could not improve the sorption performance of negatively charged soil clay particles.

Conclusion

According to the results obtained, it could be concluded that the Cd sorption behavior of the soil treated with unmodified rice husk biochar was similar to that of the untreated soil. Whereas, the $MgCl_2$-modification improved both sorption rate and sorption capacity of the soil for Cd. Application of $MgCl_2$-modified biochar improved the Cd sorption properties of a clayey soil with high intrinsic sorption ability. Thus, this may be a promising approach in remediation of Cd-contaminated paddy soils with the aim of reducing Cd mobility and availability. However, there is need to do more research to create awareness about the importance of biomass nature as well as pyrolysis temperature, the ratio of $MgCl_2$ to biomass, the mechanism of Cd stabilization and the desorption of Cd from soils treated with $MgCl_2$-modified biochars.

Keywords: Cadmium availability, Clayey soil, Elovich model, Freundlich model

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۱، فروردین-اردیبهشت ۱۴۰۳، ص.۱۶۰-۱۴۳

سینتیک و همدمای جذب کادمیم در یک خاک شالیزاری تیمارشده با بیوچار پوسته برنج اصلاح‌شده با کلرید منیزیم

بهرام ابوالفضلی بهروز[۱]- شاهین اوستان[۲*]- حسین میرسید حسینی[۳]- حسن اعتصامی[۳]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۰/۲۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۲/۱۶

چکیده

آلودگی خاک‌های شالیزاری به کادمیم (Cd) در کشورهای تولیدکننده برنج یک معضل جدی به‌شمار می‌رود. به‌علاوه، بیوچار یک اصلاح‌کننده مهم در خاک‌های شالیزاری آلوده به کادمیم می‌باشد. با این‌حال، ضروری است ظرفیت بیوچار برای جذب این فلز سنگین افزایش یابد. بیوچار اصلاح‌شده با کلرید منیزیم ($MgCl_2$) به‌طور گسترده‌ای در حذف فلزهای سنگین از محلول‌های آبی استفاده شده است. با این‌حال، اطلاعات کمی درباره کارایی آن در خاک وجود دارد. در مطالعه حاضر تأثیر سطوح مختلف (۰، ۳ و ۵ درصد وزنی) بیوچار پوسته برنج اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با $MgCl_2$ (تهیه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس) بر سینتیک و همدمای جذب کادمیم در یک خاک شالیزاری با بافت رس شنی بررسی شد. نتایج نشان داد که اصلاح بیوچار با $MgCl_2$ باعث افزایش نسبت O/C از ۰/۲۷ به ۰/۴۸ و افزایش مساحت سطح از ۱۹۵/۶ به ۲۳۱/۲ m^2/g شد. خاک‌های تیمارشده با بیوچارها به‌مدت ۴۵ روز در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور نگهداری شدند. سپس، آزمایش سینتیک جذب در غلظت ۳۷۵ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر در زمان‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت و آزمایش همدمای جذب در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر انجام گرفت. داده‌های سینتیکی جذب کادمیم توسط مدل الوویچ با خطای معیار تخمین (SEE) کوچک‌تر توصیف شدند. همچنین، داده‌های همدماهای جذب کادمیم توسط مدل فروندلیچ با SEE کوچک‌تر توصیف شدند. کاربرد ۳ و ۵ درصد بیوچار اصلاح‌شده، پارامتر K_F مدل فروندلیچ برای جذب کادمیم را به‌ترتیب ۲/۴ و ۲/۸ برابر نسبت به خاک تیمار نشده با بیوچار افزایش داد، در حالی‌که کاربرد بیوچار اصلاح‌نشده تأثیری قابل‌ملاحظه‌ای بر این پارامتر نداشت. بنابراین، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که بیوچار پوسته برنج اصلاح‌شده با $MgCl_2$ قادر به کاهش تحرک و فراهمی کادمیم حتی در یک خاک شالیزاری رس شنی با ظرفیت بالا برای جذب کادمیم بود، هرچند که نتیجه‌گیری قطعی در این مورد منوط به انجام مطالعات واجذب کادمیم است.

واژه‌های کلیدی: خاک رسی، فراهمی کادمیم، مدل الوویچ، مدل فروندلیچ

مقدمه

فلزهای سنگین به‌دلیل غیرقابل تجزیه بودن، سمیت و انباشت‌پذیری در زمره آلاینده‌های اصلی محیط زیست و به‌ویژه خاک هستند. آلودگی خاک به فلزهای سنگین معضلی در مقیاس جهانی است که سلامت انسان و امنیت غذایی را تهدید می‌کند. حضور فلزهای سنگین در خاک می‌تواند طبیعی یا در نتیجه فعالیت‌های انسانی باشد. منابع طبیعی فلزهای سنگین شامل نشر آتشفشانی در جو، انتقال ریزگرد، هوادیدگی سنگ‌های غنی از فلز و فوران‌های آتشفشانی است. به‌علاوه، معدن‌کاوی، ذوب فلزها، مصرف مواد شیمیایی و پسماندهای حاوی فلز (آفت‌کش‌ها، کودهای شیمیایی و لجن فاضلاب)، احتراق سوخت‌های فسیلی، فعالیت‌های نظامی و قطعات الکترونیکی (استفاده در تولید و دفع) از منابع مهم انسانی این فلزها در خاک هستند (Khan *et al.*, 2021a). خاک نقشی بنیادی در سلامت غذایی داشته و آلودگی خاک با کاهش کیفیت محصولات کشاورزی، سلامتی انسان را مورد

۱ و ۳- به‌ترتیب دانش‌آموخته دکتری و دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکدگان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
۲-استاد گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: oustan@hotmail.com)

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.86341.1368

تهدید قرار می‌دهد (Qin *et al.*, 2021). کادمیم (Cd) به‌عنوان یک فلز سنگین، عنصری غیرضروری برای همه موجودات زنده است. این فلز در خاک‌های کشاورزی می‌تواند به سطوح بالایی رسیده و به‌آسانی توسط گیاه جذب شود. انباشت کادمیم در گیاهان می‌تواند سبب بروز علایم ظاهری مانند لوله شدن برگ، کلروز، کاهش رشد ریشه و شاخساره، قهوه‌ای شدن نوک ریشه و در نهایت مرگ شود. کاهش جذب عناصر غذایی، اختلال در متابولیسم نیتروژن، برهم‌خوردن تعادل آبی گیاه، ممانعت از باز شدن روزنه ها، اختلال در عملکرد غشاءهای سلولی و فتوسنتز از علایم فیزیولوژیک مسمومیت کادمیم هستند (Krantev *et al.*, 2008). تجمع این فلز در بدن انسان می‌تواند منجر به بروز اختلال در عملکرد کلیه‌ها، کبد، ریه، غدد جنسی و فوق‌کلیوی و سیستم خون‌سازی شود (Genchi *et al.*, 2020). غلظت کادمیم خاک از ۰/۰۱ تا ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم تغییر کرده و به‌طور میانگین ۰/۳۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم است (Kubier *et al.*, 2019). غلظت‌های ۱ و ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم عمدتاً به‌عنوان آستانه و حد پایینی ریسک اکولوژیک در نظر گرفته می‌شوند (Toth *et al.*, 2016). کادمیم برخلاف فلزهای سنگینی مانند سرب و مس، تمایل کمی به جذب اختصاصی توسط کانی‌های رس داشته و به‌ویژه در pHهای اسیدی بیش‌تر به‌صورت غیراختصاصی جذب می‌شود، ازاین‌رو دارای تحرک بالاتری است (Srivastava *et al.*, 2005). همچنین، سهم جذب اختصاصی تابعی از قدرت یونی بوده و با افزایش آن افزایش می‌یابد. همچنین، هم‌رسوبی کادمیم (به‌ویژه با کربنات کلسیم) بیش‌تر در غلظت‌های بالای کادمیم اتفاق افتاده و جذب شیمیایی آن در غلظت‌های پایین متداول است. با این‌حال، جذب کادمیم در سطوح اکسیدهای فلزی و فسفات‌های کلسیم قابل‌ملاحظه است. کمپلکس شدن کادمیم با مواد آلی محلول، جذب آن را کاهش می‌دهد (Kubier *et al.*, 2019). برخی پژوهشگران جذب کادمیم توسط خاک و اجزای آن را مطلقاً برگشت‌پذیر گزارش کرده و برخی دیگر به‌دلیل پخش به داخل ماتریکس فاز جامد خاک، جذب شیمیایی و رسوب کردن در سطح، یک واجذب ناقص را مشاهده کرده‌اند (Loganathan *et al.*, 2012). فراهمی کادمیم در خاک عمدتاً توسط pH، پتانسیل ریداکس، ریزجانداران خاک، ماهیت لیگاندهای آلی و معدنی، حضور سایر فلزهای سنگین و گونه گیاهی کنترل می‌شود (Hussain *et al.*, 2021). آلودگی خاک‌های شالیزاری به کادمیم یک معضل جدی برای کشورهای تولیدکننده برنج است. گزارش شده است که غلظت این فلز سنگین در دانه برنج تولیدشده در چین در فاصله سال‌های ۲۰۰۲ تا ۲۰۱۹ رو به فزونی بوده است (Zou *et al.*, 2021). بیوچار یک ماده آلی غنی از کربن با خواص منحصربه‌فرد شامل گروه‌های عاملی متنوع و ظرفیت تبادل کاتیونی قابل‌توجه، مساحت سطح بالا و مقاومت زیاد در برابر تجزیه است که به‌طور گسترده‌ای در مطالعات حذف فلزهای سنگین از محیط‌زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. گزارش شده است که بخش تبادلی کادمیم خاک با مصرف بیوچار بین ۲۸ تا ۲۹ درصد کاهش یافت. این رقم برای زئولیت بین ۹ تا ۱۳ درصد بود (Bashir *et al.*, 2018). همچنین، کاربرد ۱۰ درصد بیوچار لجن فاضلاب در یک خاک آلوده (۳/۵۵–۴/۰۶ mgCd/kg)، جذب کادمیم توسط برنج را ۴۲ درصد کاهش داد (Khan *et al.*, 2018). گزارش شده است که حداقل زیست‌انباشت کادمیم توسط گیاه برنج در خاک‌های آلوده (mg ۵۰ Cd/kg) تیمارشده با بیوچار پوسته برنج مشاهده شد (Azhar *et al.*, 2019). برخی مطالعات نشان داده است که ظرفیت جذب بیوچار طبیعی[1] محدود بوده (Deng *et al.*, 2021) ولی بعد از اصلاح شیمیایی آن افزایش می‌یابد (Qiu *et al.*, 2019; Sizmur *et al.*, 2017). در سال‌های گذشته، اصلاح شیمیایی بیوچار به‌منظور افزایش ظرفیت جذب با ترکیبات شیمیایی مانند کلرید منیزیم (Zhang *et al.*, 2020)، فریت منیزیم (Gao *et al.*, 2019)، پرمنگنات پتاسیم (Wang *et al.*, 2015)، دی‌سولفید مولیبدن (Khan *et al.*, 2021b)، و اکسی‌هیدروکسید آهن (Zhu *et al.*, 2020) موردتوجه قرار گرفته است. زمانی‌که اصلاح شیمیایی قبل از پیرولیز انجام شود به آن پیش‌پیرولیز[2] و زمانی‌که بعد از آن انجام شود به آن پس‌پیرولیز[3] گفته می‌شود (Sizmur *et al.*, 2017). وقتی ماده شیمیایی مورد نیاز برای اصلاح بیوچار در حین فرایند پیرولیز افزوده شود به آن بیوچار کوپیرولیز[4] گفته می‌شود (Li *et al.*, 2021). به‌دلیل سمیت کم (به‌منظور جلوگیری از آلودگی ثانویه) و ظرفیت جذب زیاد برای بیوچارهای اصلاح‌شده با ترکیبات منیزیم، اصلاح بیوچار با این ترکیبات بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است (Deng *et al.*, 2021). اصلاح بیوچار با ترکیبات منیزیم عمدتاً بر پایه مکانیسم ایجاد پوشش اکسید منیزیم در سطح بیوچار در طی فرایند پیرولیز استوار است (Creamer *et al.*, 2018). افزایش ظرفیت جذب در بیوچارهای اصلاح‌شده با ترکیبات منیزیم (تولید اکسید یا هیدروکسید منیزیم در سطح بیوچار) به ارتقای خواص فیزیکی مانند مساحت سطح و حجم منفذی (Xiao *et al.*, 2018; Yin *et al.*, 2021) و نیز افزایش واکنش‌پذیری سطح (Zhang *et al.*, 2020) نسبت داده می‌شود. علت افزایش مساحت سطح، تجزیه $MgCl_2.6H_2O$ در دماهای بالا و تولید بخارهای H_2O و HCl است. همچنین، بلورهای $Mg_3(OH)_5Cl{\cdot}4H_2O$ تولیدشده در سطح بیوچار سبب تبادل بین یون‌های منیزیم و فلز سنگین می‌شوند (Zhang *et al.*, 2020). این پژوهشگران دریافتند که اصلاح بیوچار پسماند پوسته خرچنگ کارخانه‌های کنسروسازی با $MgCl_2$، ظرفیت آن برای حذف

1- Pristine biochar
2- Pre-pyrolysis
3- Post-pyrolysis
4- Co-pyrolysis biochar

سرب از محلول‌های آبی را در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده به‌مقدار ۱۳/۴ درصد افزایش داد. در مطالعه‌ای دیگر، گزارش شد که ظرفیت بیوچار ارزن نوتریفید (*Pennisetum* sp.) اصلاح‌شده با $MgCl_2$ برای جذب کادمیم، ۱۱ برابر بیش‌تر از بیوچار اصلاح‌نشده بود. آنان مکانیسم‌های اصلی برای کاهش تحرک کادمیم را رسوب $Cd(OH)_2$، تبادل یونی و برهمکنش دوقطبی با حلقه‌های آروماتیک ذکر کردند (Yin *et al.*, 2021). همچنین، این پژوهشگران اظهار داشتند که کمپلکس شدن با گروه‌های عاملی، جذب الکترواستاتیک و جذب سطحی فیزیکی نقش ناچیزی در جذب کادمیم داشتند. اصلاح بیوچار پوسته نارگیل با $MgCl_2$ باعث افزایش ۲۰ و ۳۰ برابری ظرفیت جذب سطحی آن برای حذف سرب و کادمیم از فاضلاب در مقایسه با بیوچار طبیعی شد (Wu *et al.*, 2021b). اگرچه کارایی بالایی برای بیوچارهای اصلاح‌شده با $MgCl_2$ برای حذف فلزهای سنگین از محیط‌های آبی گزارش شده است، با این وجود مطالعات کمی در مورد کاربرد این بیوچارها در محیط خاک انجام‌گرفته است. برای نمونه، گزارش شده است که کاربرد ۲ درصد بیوچار پوسته بادام زمینی اصلاح‌شده با $MgCl_2$ زیست‌فراهمی کادمیم در خاک را به‌میزان ۲۸/۸ درصد کاهش داد (Shan *et al.*, 2020). همچنین، گزارش شده است که با کاربرد ۲ درصد کمپوزیت بیوچار پوشش داده شده با اکسید منیزیم و کیتوزان، زیست‌فراهمی کادمیم خاک به‌میزان ۲۲/۳ درصد کاهش یافت (Xiang *et al.*, 2021). هدف از این مطالعه مقایسه اثر بیوچارهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده با $MgCl_2$ بر سینتیک و همدمای جذب کادمیم در یک خاک شالیزاری بود.

مواد و روش‌ها

تولید بیوچار

پوسته برنج که در مناطق زیرکشت برنج به فراوانی یافت می‌شود از کارخانه شالی‌کوبی آستانه‌اشرفیه در استان گیلان تهیه شد. سپس، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شده و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید. به‌منظور تولید بیوچار اصلاح‌شده، ابتدا یک لیتر محلول کلرید منیزیم ($MgCl_2$) یک مولار به ۲۰۰ گرم پوسته برنج اضافه شده و بعد از نیم ساعت تکان دادن و ۲۴ ساعت نگهداری، در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۴۸ ساعت خشک گردید (Tao *et al.*, 2019). در نهایت، پوسته‌های برنج تیمار نشده و تیمارشده با محلول $MgCl_2$ در ظروف مخصوص قرار داده شده و در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۳ ساعت در داخل کوره (با سرعت افزایش دمای ۳ درجه سلسیوس در دقیقه) تحت شرایط بدون اکسیژن (با عبور جریان گاز آرگون) حرارت داده شدند. سپس، هر دو نوع بیوچار تا ثابت شدن pH (حدود ۷/۵ و ۸/۵ به‌ترتیب برای بیوچارهای اصلاح‌نشده و اصلاح شده) با آب مقطر شسته شدند تا ترکیبات قلیایی مازاد حذف شوند. سپس، بیوچارها در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۴۸ ساعت خشک شده، بعد از آسیاب کردن و عبور از الک ۰/۵ میلی‌متری، برای آزمایش‌های بعدی در ظروف پلی‌اتیلنی دربدار نگهداری شدند (Song *et al.*, 2021).

شناسایی ویژگی‌های بیوچار

برای شناسایی گروه‌های عاملی سطحی بیوچار از طیف‌بینی FTIR[1] استفاده شد. بدین‌منظور، از دستگاه طیف‌سنج وکتور ۲۲ شرکت بروکر[2]، مجهز به لامپ گلوبار[3] و آشکارساز DTGS[4] و درنظر گرفتن ۱۲۸ اسکن با وضوح ۴ cm^{-1} در محدوده cm^{-1} ۴۰۰–۴۰۰۰ استفاده شد. محتوای خاکستر (دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت) در بیوچارها با روش سینگ و همکاران (Singh *et al.*, 2017) تعیین شد. pH بیوچارها نیز در سوسپانسیون ۱ به ۱۰ پس از یک ساعت تکان دادن و نیم ساعت نگهداری اندازه‌گیری شد (Singh *et al.*, 2017). نقطه بار صفر[5] (pzc) با استفاده از روش جدیناک و چارماس (Jedynak & Charmas, 2021) تعیین شد. به‌طور خلاصه، ۰/۱۵گرم بیوچار به ارلن مایرهای ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی ۵۰ میلی‌لیتر محلول $NaNO_3$ ۰/۰۱ مولار که pH آن‌ها با استفاده از ۰/۱ مولار NaOH و HNO_3 بین ۲ و ۱۲ تنظیم شده بود، اضافه گردید. pH نهایی پس از تکان دادن به‌مدت ۲۴ ساعت در ۱۲۰ دور در دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انکوباتور اندازه‌گیری شد. pzc بیوچار pHی است که در آن pH نهایی با pH اولیه برابر می‌شود. مساحت سطح نمونه‌های بیوچار از طریق تعیین حجم گاز نیتروژن (N_2) جذب–واجذب شده در نقطه‌جوش این گاز با استفاده از دستگاه Micromeritics ASAP 2020 Plus اندازه‌گیری شد. محتوای کل کربن، نیتروژن و هیدروژن نیز با استفاده از آنالیز عنصری (Elementar UNICUBE analyzer) تعیین شد. ویژگی‌های مورفولوژیک بیوچارها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM[6]) مارک ZEISS EVO 50 XVP با منبع LaB6، مجهز به آشکارسازهایی برای جمع‌آوری الکترون‌های ثانویه و یک پروب طیف‌بینی پراکندگی انرژی (EDS[7]) تعیین شد. کادمیم کل بیوچار به‌روش HNO_3-H_2O_2 عصاره‌گیری شده (Singh *et al.*, 2017) و غلظت آن با دستگاه ICP-OES (PerkinElmer NexION® 350D) اندازه‌گیری گردید.

1- Fourier-transform infrared spectroscopy
2- Bruker Vector 22 FTIR Spectrometer
3- Globar infrared source
4- Deuterated alanine doped tri-glycine sulphate
5- Point of zero charge
6- Scanning electron microscopy
7- Energy dispersive X-ray spectrscopy

نمونه‌برداری و تعیین ویژگی‌های خاک

نمونه خاک از عمق ۰ تا ۲۰ سانتی‌متری یک شالیزار واقع در قائمشهر استان مازندران (طول جغرافیایی ۵۲ درجه و ۵۲ دقیقه و ۱۹ ثانیه شرقی و عرض جغرافیایی ۳۶ درجه و ۲۶ دقیقه و ۵ ثانیه شمالی) تهیه شد. نمونه خاک هوا خشک و نرم شده و برای تعیین ویژگی‌های آن از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. pH و EC خاک به‌ترتیب در نسبت خاک به آب ۱:۲/۵ (Thomas, 1996) و عصاره اشباع (Roades, 1996) اندازه‌گیری شدند. رطوبت اشباع به‌روش وزنی تعیین شد (Richards, 1954). کربن آلی (OC) با روش هضم تر تعیین شد (Nelson & Sommer, 1996). بافت و ظرفیت تبادل کاتیونی (CEC) نیز به‌ترتیب با روش‌های هیدرومتر (Gee & Or, 2002) و استات سدیم (pH=8.2) (Chapman, 1965) تعیین شدند. کربنات کلسیم معادل (CCE) با روش خنثی‌سازی با اسید اندازه‌گیری شد (Allison & Moodie, 1965). کادمیم فراهم خاک نیز توسط روش لیندسی و نوروی (Lindsay & Norvell, 1978) با عصاره‌گیر $DTPA\text{-}TEA\text{-}CaCl_2$ اندازه‌گیری شد.

انکوبه کردن خاک با بیوچارها

تیمارها شامل خاک بدون بیوچار (SB0)، خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌نشده (SB3)، خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌نشده (SB5)، خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌شده (SMB3) و خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌شده (SMB5) بودند. بیوچارها در ظروف پلاستیکی با ۲۰۰ گرم خاک مخلوط شدند. برای شبیه‌سازی شرایط شالیزاری، خاک‌ها با افزودن آب مقطر به رطوبت اشباع رسانده شده و به‌مدت ۴۵ روز در انکوباتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس در تاریکی قرار گرفتند. سپس، خاک‌ها هوا خشک شده و بعد از عبور از الک ۲ میلی‌متری برای انجام آزمایش‌های بعدی نگهداری شدند. این آزمایش در دو تکرار انجام شد.

سینتیک جذب کادمیم

این آزمایش با استفاده از خاک تیمارهای مختلف بعد از ۴۵ روز انکوبه کردن انجام شد. ۱۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید پتاسیم ۰/۰۱ مولار حاوی ۳۷۵ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر از منبع نمک کلرید کادمیم ($CaCl_2$) به ۰/۵گرم از این خاک‌ها در لوله‌های سانتریفوژ ۱۵ میلی لیتری، افزوده شد. لوله‌ها در دستگاه شیکرانکوباتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و ۱۲۰ رفت و برگشت در دقیقه برای مدت زمان‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۴، ۸، ۱۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت تکان داده شدند (Golami & Rahimi, 2020). در انتهای هریک از این زمان‌ها، لوله‌ها به‌مدت ۵ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول رویی از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ عبور داده شد. غلظت کادمیم در عصاره با دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. در نهایت، مقدار کادمیم جذب شده از اختلاف بین غلظت اولیه و غلظت تعادلی محاسبه شد. سپس، مدل‌های شبه مرتبه اول (معادله ۱)، شبه مرتبه دوم (معادله ۲)، پخش درون‌ذره‌ای (معادله ۳) و الوویچ (معادله ۴) به داده‌های جذبی برازش داده شدند.

$$log(q_e - q_t) = logq_e - k_1 t \quad \text{(Ardean et al., 2020)} \quad (۱)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(Kumar et al., 2010)} \quad (۲)$$

$$q_t = k_D t^{\frac{1}{2}} + C \quad \text{(Liu et al., 2001)} \quad (۳)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\,\beta) + \frac{1}{\beta}\ln(t) \quad \text{(Xu et al., 2021)} \quad (۴)$$

که در آن‌ها، q_e و q_t به‌ترتیب مقادیر کادمیم جذب‌شده (mg/g) در زمان‌های تعادل و t، k_1، k_2 و k_D به‌ترتیب ثابت‌های معادله شبه مرتبه اول (1/h)، شبه مرتبه دوم (g/mg h)و پخش درون‌ذره‌ای ($mg/g\ h^{0.5}$)، α سرعت جذب اولیه (mg/g h) و β ثابت مربوط به میزان پوشش سطح و انرژی فعال‌سازی برای جذب شیمیایی (g/mg) در معادله الوویچ هستند. مدل‌های سینتیکی فوق بر اساس ضریب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SEE) مقایسه شدند. خطای معیار تخمین طبق معادله ۵ محاسبه شد (Allen et al., 1995):

$$SEE = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n}(q_m - q_e)^2}{n-2}\right]^{0.5} \quad (۵)$$

که در آن، q_e و q_m به‌ترتیب مقادیر تخمین‌زده‌شده و اندازه‌گیری شده جذب کادمیم در زمان t و n تعداد اندازه‌گیری‌ها است.

همدمای جذب کادمیم

به ۰/۵ گرم خاک درلوله‌های سانتریفوژ ۱۵ میلی‌لیتری، ۱۰ میلی‌لیتر محلول زمینه کلرید پتاسیم ۰/۰۱ مولار (برای یکسان‌سازی ضریب فعالیت کادمیم در غلظت‌های مختلف) حاوی ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰ میلی‌گرم کادمیم بر لیتر از منبع نمک کلرید کادمیم ($CdCl_2$) اضافه شد. نمونه‌ها به مدت ۴۸ ساعت (به‌دست آمده از آزمایش‌های سینتیکی جذب کادمیم) با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه در دمای ۲۵ درجه سلسیوس دستگاه شیکرانکوباتور تکان داده شدند. بعد از این مدت، لوله‌ها به‌مدت ۵ دقیقه با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شده و محلول رویی از کاغذ صافی واتمن شماره ۴۱ عبور داده شد. غلظت کادمیم در عصاره با دستگاه ICP-OES اندازه‌گیری شد. در نهایت، مدل‌های فروندلیچ (معادله ۶)، لنگ‌مویر (معادله ۷) و تمکین (معادله ۸) به داده‌های جذبی برازش داده شدند (Zhang & Song, 2005).

$$logq_e = logK_F - \frac{1}{n}logC \quad (۶)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{C_e}{b} \quad (۷)$$

$$q_e = K_1 + K_2 lnC_e \quad (۸)$$

که در آن‌ها، C_e و q_e به‌ترتیب غلظت تعادلی (mg/L) و مقدار جذب (mg/g)، K_1 و K_2 ثابت‌های مدل تمکین؛ b ظرفیت جذب (mg/g) و K_L شدت جذب (L/mg) در مدل لنگ‌موير و K_F (L/g) و n ثابت‌های مدل فروندلیچ، هستند. مدل‌های یاد شده بر اساس ضریب تعیین (r^2) و خطای معیار تخمین (SEE) (معادله ۵) ارزیابی شدند.

نتایج و بحث

ویژگی‌های خاک و بیوچارها

برخی ویژگی‌های کلی خاک مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است. خاک مورد آزمایش دارای بافت رس شنی، آهکی و غیرشور با کربن آلی کم و دارای pH قلیایی بود. غلظت کادمیم فراهم خاک نیز خیلی کمتر از آستانه تعیین شده حتی برای برخی خاک‌های اسیدی (۰/۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) بود (Wu *et al.*, 2021a). ویژگی‌های بیوچارهای پوسته برنج استفاده شده در این مطالعه در جدول ۲ ارائه شده است. نسبت‌های O/C و H/C در بیوچار اصلاح‌شده بیشتر از بیوچار اصلاح‌نشده بود. افزایش نسبت O/C (به‌میزان ۰/۲۱ واحد) بیانگر انباشته شدن اکسید/هیدروکسید منگنز و افزایش فراوانی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطوح بیوچار اصلاح‌شده است (Tao *et al.*, 2019) که آب‌دوستی آن را افزایش می‌دهد. این افزایش در پژوهشی دیگر قدری بیش‌تر (به‌میزان ۰/۲۵ واحد) بود (Yin *et al.*, 2021) که علت آن می‌تواند استفاده از نسبت ۱:۱۰ به جای ۱:۵ در آغشته کردن پوسته سخت برنج به محلول کلرید منیزیم ($MgCl_2$) باشد. افزایش نسبت H/C که پیشتر نیز گزارش شده است (Deng *et al.*, 2021) حاکی از کاهش آروماتیسیتی بیوچار و به‌عبارت دیگر کاهش یکپارچگی ساختارهای آروماتیک است. طبق تقسیم‌بندی که برای بیوچارها ارائه شده است، اصلاح بیوچار تغییری در پایداری آن در خاک ایجاد نکرده و هر دو بیوچار با توجه به اینکه نسبت O/C بین ۰/۲ و ۰/۶ دارند، نسبتاً پایدار بوده و از نیمه‌عمر بین ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ سال برخوردارند (Spokas, 2010). همچنین، بیوچار اصلاح‌شده دارای مساحت سطح (به‌میزان ۱/۲ برابر)، محتوای خاکستر، pzc و pH بیش‌تر در مقایسه با شاهد بود. افزایش محتوای خاکستر بعد از اصلاح بیوچار به حضور ترکیبات منیزیم نسبت داده می‌شود. علت افزایش pH نیز انباشت نمک‌های قلیایی و هدررفت گروه‌های عاملی اسیدی است (Tao *et al.*, 2019). در پژوهشی دیگر، مساحت سطح بیوچار اصلاح‌شده به‌میزان ۳ برابر افزایش یافت (Zhang *et al.*, 2020). علت این تفاوت می‌تواند آن باشد که بیوچار تولیدشده از پوسته برنج با توجه به نسبت H/C آن (۰/۰۳۲) دارای آروماتیسیتی و تراکم ساختار آروماتیک فوق‌العاده زیادی بوده و از این‌رو افزایش مساحت سطح طی فرآیند اصلاح و از طریق نفوذ بخارهای H_2O و HCl که در بخش مقدمه توضیح داده شد، به‌سختی انجام شده است. در پژوهش‌های مختلف، نسبت H/C برای بیوچارهای مورد اصلاح با $MgCl_2$ از ۰/۰۳۹ (Deng *et al.*, 2021) تا ۰/۴۳ (Yin *et al.*, 2021) متغیر بود. علت نسبت کوچک H/C برای بیوچار تولیدشده در این پژوهش، استفاده از دمای پیرولیز بالا (۶۰۰°C) بود (Li *et al.*, 2023).

جدول ۱- برخی ویژگی‌های عمومی خاک مورد استفاده در مطالعه

Table 1- Some general characteristics of the soil used in the study

پارامتر Parameter	مقدار Amount
پهاش (۱:۲/۵) $pH_{1:2.5}$	8.6
قابلیت هدایت الکتریکی EC_e (dS/m)	2.8
رس Clay (%)	43
سیلت Silt (%)	10
شن Sand (%)	47
کربنات کلسیم معادل CCE (%)	15.6
کربن آلی Organic carbon (%)	0.89
ظرفیت تبادل کاتیونی CEC ($cmol_c$/kg)	26
کادمیم فراهم Available Cd (mg/kg)	0.09

طیف FTIR بیوچارهای پوسته برنج اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در شکل ۱ نشان داده شده است. در بیوچار اصلاح‌شده، برخلاف بیوچار اصلاح‌نشده، یک پیک در عدد موجی ۳۷۰۰ cm^{-1} دیده شد که به ارتعاش کششی پیوند O-H در $Mg(OH)_2$ مربوط بود (Deng *et al.*, 2021). پیک پهن مشاهده شده در حدود ۳۴۰۰ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند O-H در گروه‌های هیدروکسیل فنولی است که شدت آن بعد از اصلاح افزایش یافته است. شدت‌های دو پیک در ۲۸۵۰ cm^{-1} و ۲۹۲۰ که به‌ترتیب به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن پیوند C-H در ترکیبات آلیفاتیک مرتبط هستند نیز بعد از اصلاح بیوچار با $MgCl_2$ افزایش یافتند. پیک مشاهده شده در ۱۲۰۰cm^{-1} ممکن است مربوط به CO_2 به‌صورت شیمیایی جذب شده در سطح بیوچار باشد. پیک مربوط به CO_2 به‌صورت فیزیکی جذب شده (۲۳۰۰ cm^{-1}) فقط

به‌صورت ضعیف در طیف بیوچار اصلاح‌شده دیده شد. پیک مربوط به گروه کربوکسیل که در حدود عدد موجی $1700\ cm^{-1}$ دیده می‌شود، به‌صورت ضعیفی در شانه پیک $1580\ cm^{-1}$ که مربوط به پیوند C=C در حلقه آروماتیک است، دیده شد. علاوه‌براین، پیک $1428\ cm^{-1}$ نیز می‌تواند مربوط به پیوند C=C در حلقه آروماتیک و نیز پوشش MgO در سطح بیوچار اصلاح‌شده باشد. یک پیک در حدود $500\ cm^{-1}$ نیز نشانه حضور MgO بود که فقط در بیوچار اصلاح‌شده مشاهده شد (Yin *et al.*, 2021). همچنین، پیک‌های مشاهده شده در $1099\ cm^{-1}$ و $800 cm^{-1}$ به‌ترتیب مربوط به پیوندهای Si-O-Si و Si-O بودند. پیک قوی مشاهده شده در $845\ cm^{-1}$ فقط در بیوچار اصلاح‌نشده مشاهده شد که به گروه کربنات (CO_3^{2-}) مربوط بود (Deng *et al.*, 2021). تصاویر SEM-EDS از بیوچار اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با $MgCl_2$ در شکل ۲ ارائه شده است. سطح بیوچار اصلاح‌شده نسبت به بیوچار اصلاح‌نشده ناهموارتر و متخلخل‌تر بود. تجزیه‌وتحلیل EDS مقدار بالای منیزیم (بیش از ۱۲ درصد)، عمدتاً به شکل‌های اکسید منیزیم (MgO) و هیدروکسید منیزیم ($Mg(OH)_2$)، را در سطح بیوچار بعد از اصلاح نشان داد (شکل ۲-د) که توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Yin *et al.*, 2021) .

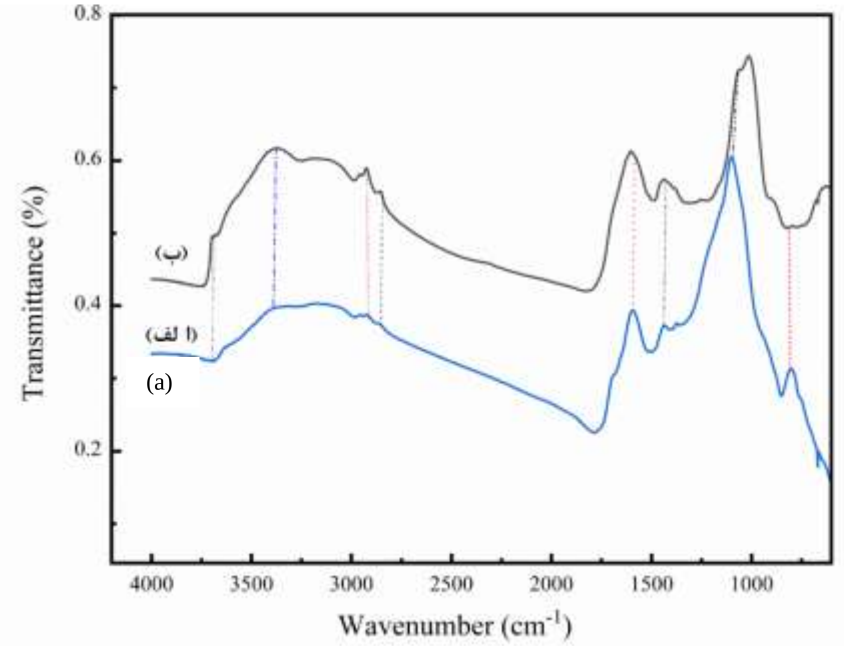
سینتیک جذب کادمیم

سینتیک جذب کادمیم در خاک شاهد (بدون بیوچار) و خاک‌های تیمارشده با بیوچارهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که سینتیک جذب کادمیم به‌صورت غیرخطی و دومرحله‌ای است. جذب در مرحله اول سریع بود و در زمان‌های کمتر از ۲ ساعت اتفاق افتاد. حدود ۷۴ تا ۸۹ درصد از جذب کادمیم در این مرحله رخ داد. جذب در مرحله دوم کند بود و بین ۲ تا ۴۸ ساعت به‌تدریج کاهش یافت. با توجه به اینکه در ابتدا مکان‌های جذبی زیادی در دسترس هستند، لذا سرعت جذب بالاست.

جدول ۲- برخی ویژگی‌های بیوچارهای تهیه شده از پوسته برنج (اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با $MgCl_2$)

Table 2- Some characteristics of the rice husk-derived biochars (unmodified and $MgCl_2$-modified biochars)

پارامتر Parameter	بیوچار اصلاح‌نشده Unmodified biochar	بیوچار اصلاح‌شده با $MgCl_2$ $MgCl_2$- modified biochar
کربن C (٪)	53.5	38.0
هیدروژن H (٪)	1.7	2.7
اکسیژن O (٪)	12.1	18.4
نیتروژن N (%)	0.5	0.5
گوگرد S (%)	0.0	0.0
نسبت اکسیژن به کربن O/C ratio	0.3	0.5
نسبت هیدروژن به کربن H/C ratio	0.03	0.1
پ هاش (۱:۱۰) $pH_{1:10}$	7.7	8.6
نقطه بار صفر Point of zero charge (pzc)	6.0	9.0
محتوای خاکستر Ash content (%)	35.6	43.2
مساحت سطح Surface area ($m^2\ g^{-1}$)	195.6	231.2
کادمیم کل Total Cd (µg kg^{-1})	48.0	72.0



شکل ۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بیوچارهای پوسته برنج اصلاح‌نشده (الف) و اصلاح‌شده با $MgCl_2$ (ب)

Figure 1- FTIR spectra of unmodified (a) and magnesium chloride-modified (b) rice husk biochars

با گذشت زمان، رقابت برای اشغال این مکان‌ها افزایش یافته و نه تنها سرعت جذب کاهش می‌یابد، بلکه سرعت واجذب نیز افزایش می‌یابد (Sparks, 1989). برخی پژوهشگران جذب سریع اولیه را از نوع الکترواستاتیک و جذب کند بعدی را از نوع جذب شیمیایی[۱] گزارش کرده‌اند (Allard *et al.*, 1986).

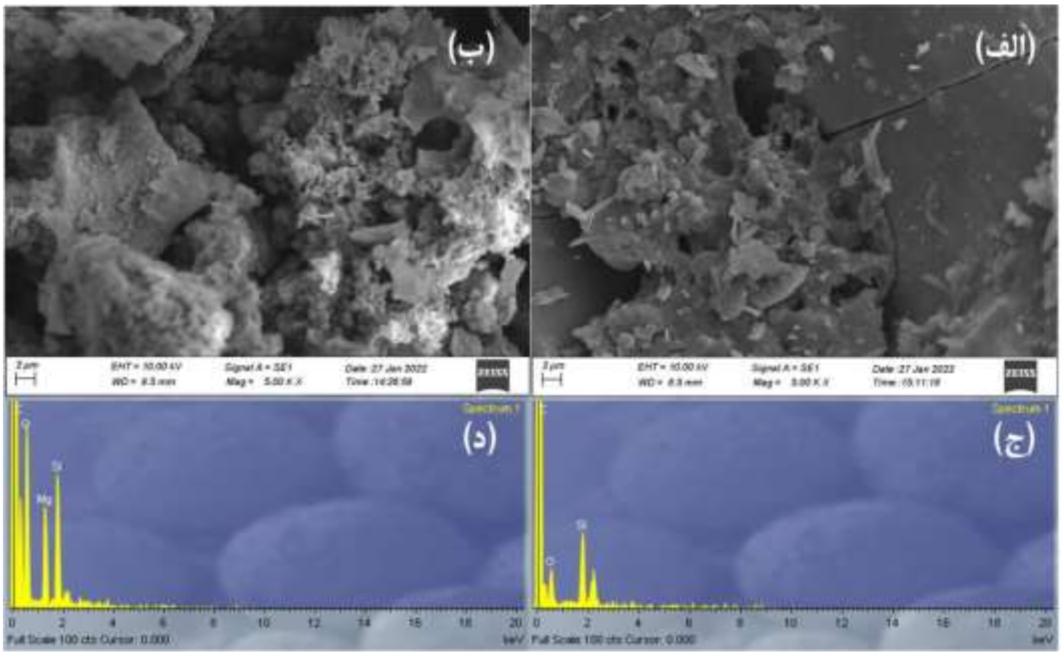
جذب سریع اولیه همچنین به تبادل یونی و پخشیدگی فیلمی[۲] (Wu *et al.*, 2021b) و جذب کند بعدی به پخشیدگی کادمیم به درون منافذ بیوچار[۳] (Xiao *et al.*, 2018) نسبت داده شده است. برخی دیگر از پژوهشگران، جذب سریع اولیه را به اشغال مکان‌های جذبی بیرونی بیوچار و جذب کند بعدی را به اشغال مکان‌های جذبی درونی بیوچار نسبت داده‌اند (Yin *et al.*, 2021). با توجه به شکل ۳-الف، الگوی سرعت جذب کادمیم در خاک‌های تیمارشده با بیوچار اصلاح‌نشده (در هر دو سطح بیوچار) با خاک شاهد تقریباً یکسان بود. با این‌حال، سرعت جذب کادمیم در خاک‌های تیمارشده با بیوچار اصلاح‌شده بیش‌تر از خاک شاهد بود و این سرعت با افزایش سطح کاربرد بیوچار (از ۳ به ۵ درصد) قدری افزایش یافت. گزارش شده است که بیوچار اصلاح‌شده با $MgCl_2$، به‌ویژه در مرحله جذب سریع، فلزهای سنگین را با سرعت بیش‌تری در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده جذب می‌کند (Xiao *et al.*, 2018). با این‌حال، مدت زمان برقراری حالت تعادل در خاک‌های شاهد و تیمارشده با بیوچار تقریباً یکسان و ۲۴ ساعت بود (شکل‌های ۳-الف و ب). براساس نتایج به‌دست آمده برای تیمارهای مختلف، حداکثر مدت زمان لازم برای برقراری حالت تعادل یعنی ۴۸ ساعت برای همه تیمارها در آزمایشات همدمای جذب در نظر گرفته شد.

برازش مدل‌های سینتیکی به داده‌های جذب کادمیم

پارامترهای حاصل از برازش شکل خطی مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخش درون‌ذره‌ای و الوویچ به داده‌های سینتیکی جذب کادمیم در خاک‌های شاهد و تیمارشده با بیوچار (اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده) در جدول ۳ ارائه شده است. علی‌رغم اینکه بزرگترین مقادیر ضریب تعیین (r^2) برای مدل شبه‌مرتبه دوم مشاهده شد ولی با توجه به مقادیر خطای معیار تخمین (SEE) خیلی کوچکتر برای مدل الوویچ و نیز مقادیر قابل قبول r^2، مدل اخیر به‌عنوان مدل برتر انتخاب شد. برازش مدل الوویچ به داده‌های سینتیکی جذب کادمیم نشان داد که کاربرد بیوچار اصلاح‌نشده تأثیر اندکی بر ثابت‌های α و β این مدل داشت.

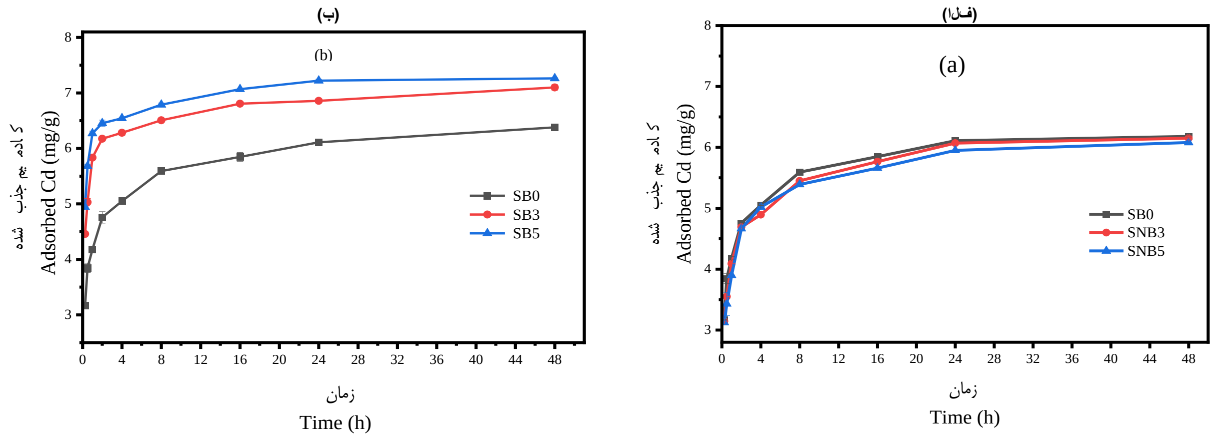
این در حالی است که میانگین ثابت‌های α و β در خاک‌های تیمارشده با بیوچار اصلاح‌شده نسبت به خاک‌های تیمارشده با بیوچار اصلاح‌نشده به‌ترتیب ۴۱/۶ و ۲۷/۵ درصد افزایش و کاهش یافت. این موضوع نشان می‌دهد که کاربرد بیوچار اصلاح‌شده در مقایسه با اصلاح‌نشده از یک سو سرعت جذب اولیه را افزایش و از سوی دیگر انرژی فعال‌سازی برای جذب را کاهش داده است (Kumar *et al.*, 2012).

1- Chemisorption
2- Film diffusion
3- Pore diffusion



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی-طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (SEM-EDS) بیوچارهای اصلاح‌نشده (الف و ج) و اصلاح‌شده با $MgCl_2$ (ب و د)

Figure 2- SEM-EDS images of unmodified (a and c) and magnesium chloride-modified rice husk biochars (b and d)



شکل ۳- سینتیک جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌نشده، SNB5: خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌نشده، ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌شده و SB5: خاک با ۵ درصد وزنی بیوچار اصلاح‌شده

Figure 3- Kinetics of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% biochar

سلیمانیان و همکاران (Soleymanian *et al*., 2021) و صفری و همکاران (Saffari *et al*., 2016)، مدل الوویچ را برای توصیف سینتیک جذب کادمیم توسط بیوچار به‌ترتیب از محلول‌های آبی و خاک پیشنهاد کردند. با این‌حال، پژوهشگران سینتیک جذب کادمیم توسط بیوچار اصلاح‌شده با $MgCl_2$ را اغلب شبه‌مرتبه دوم (Wu *et al*., 2021b; Yin *et al*., 2021) و گاهی پخش درون ذره‌ای (Deng *et al*., 2021) گزارش کرده‌اند.

جدول ۳- نتایج برازش مدل‌های شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، پخش درون ذره‌ای و الوویچ به داده‌های سینتیک جذب کادمیم در خاک‌ها

Table 3- The results of fitting the pseudo-first-order, pseudo-second-order, parabolic diffusion and Elovich models to the adsorption kinetics data of Cd in the soils

تیمار Treatment	شبه مرتبه اول Pseudo-first order			شبه مرتبه دوم Pseudo-second order			پخش درون‌ذره‌ای Intra-particle diffusion				الوویچ Elovich			
	k_1 (1/h)	r^2	SEE (mg/g)	k_2 (g/mg h)	r^2	SEE (mg/g)	K_D (mg/g $h^{0.5}$)	C (mg/g)	r^2	SEE (mg/g)	α (mg/g h)	β (g/mg)	r^2	SEE (mg/g)
SB0	0.09	0.93	1.72	0.156	0.99	0.98	0.46	3.76	0.82	0.52	4.19	0.60	0.98	0.12
SB3	0.89	0.88	1.16	0.140	0.99	0.98	0.34	5.12	0.69	0.49	5.50	0.47	0.92	0.26
SB5	0.136	0.95	1.04	0.137	0.99	0.97	0.29	5.69	0.68	0.44	5.94	0.40	0.91	0.24
SNB3	0.138	0.97	1.77	0.160	0.99	0.96	0.45	3.65	0.81	0.48	4.07	0.60	0.92	0.15
SNB5	0.178	0.97	1.74	0.164	0.99	0.99	0.44	3.60	0.79	0.50	4.01	0.60	0.97	0.19

SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% biochar

برازش نسبتاً بهتر مدل شبه‌مرتبه دوم نسبت به مدل شبه‌مرتبه اول به داده‌های سینتیکی جذب حاکی از دخالت جذب شیمیایی به‌عنوان یک عامل محدودکننده سرعت جذب است (Ho & McKay, 1998). برازش ضعیف مدل شبه مرتبه اول به داده‌های جذبی عمدتاً به دلیل آن است که بیش از یک واکنش مرتبه اول در جذب دخیل هستند (Hansen & Strawn, 2003). همچنین، این مدل زمانی یک برازش خوب را ارائه می‌دهد که جذب فیزیکی[1] محدود کننده سرعت جذب باشد (Agbovi & Wilson, 2021). مدل پخش درون‌ذره‌ای نیز نتوانست سینتیک جذب کادمیم را به‌خوبی توصیف کند که علت آن می‌تواند دخالت سایر عوامل محدودکننده سرعت باشد (Kolodynska *et al*., 2012). عدم عبور خط برازش از مبدا و ظهور عرض از مبدا (مقادیر C) نشان این واقعیت است که جذب سطحی و نیز پخش از لایه مرزی[2] نیز در کنترل سرعت جذب موثر بودند (Kumar *et al*., 2012).

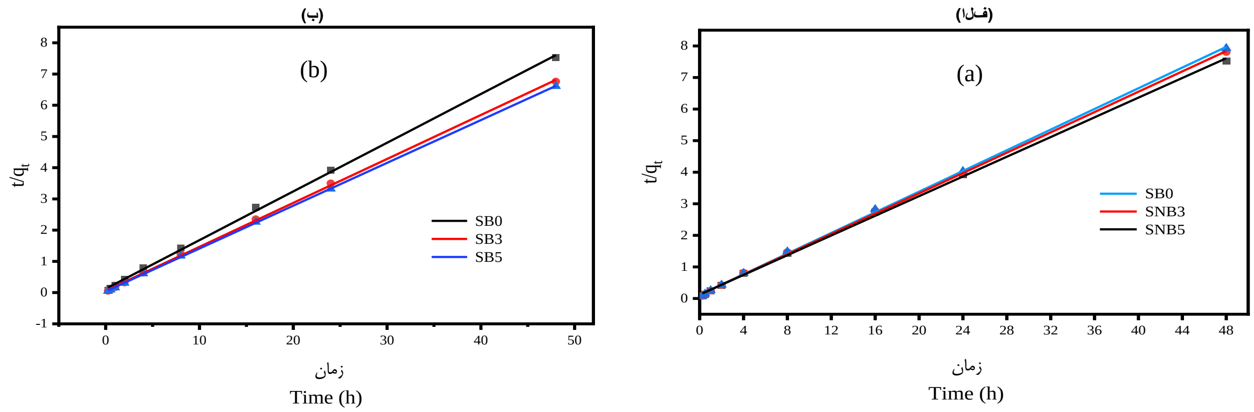
همدماهای جذب کادمیم در خاک

همدماهای جذب کادمیم در خاک‌های شاهد (فاقد بیوچار) و تیمار شده با بیوچار (اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده) در شکل ۶ آورده شده است. نتایج نشان داد که جذب کادمیم توسط خاک‌ها از نوع مطلوب[3] بوده و بیشترین جذب در غلظت‌های پایین انجام شده است.

در جذب نامطلوب[4]، بیشترین جذب در غلظت‌های بالا خواهد بود. همچنین، کاهش شیب همدما با غلظت بیانگر همدمای جذب نوع L می‌باشد (Bansal *et al*., 1988). شکل ۶-الف نشان می‌دهد که افزودن بیوچار اصلاح‌نشده به خاک در هر دوسطح، نه تنها اثر قابل ملاحظه‌ای بر جذب کادمیم نداشت، بلکه مختصری کاهش نیز مشاهده شد که نشان می‌دهد رس در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده در این پژوهش جاذب بهتری برای کادمیم است. با این‌حال، برخی پژوهشگران افزایش جذب کادمیم با افزودن بیوچار اصلاح‌نشده را گزارش کرده‌اند (Boostani *et al*., 2018; Saffari *et al*., 2016). کارایی بالای بیوچار در نامتحرک کردن فلزهای سنگین در خاک‌های درشت بافت پیشتر مشاهده شده است (Shen *et al*., 2016a). نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که بیوچار اصلاح‌نشده در خاک‌های غنی از رس کارایی نداشت. دلیل می‌تواند آن باشد که ظرفیت جذب کانی‌های رس بیش‌تر از بیوچار اصلاح نشده بود که توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (Shen *et al*., 2016b).

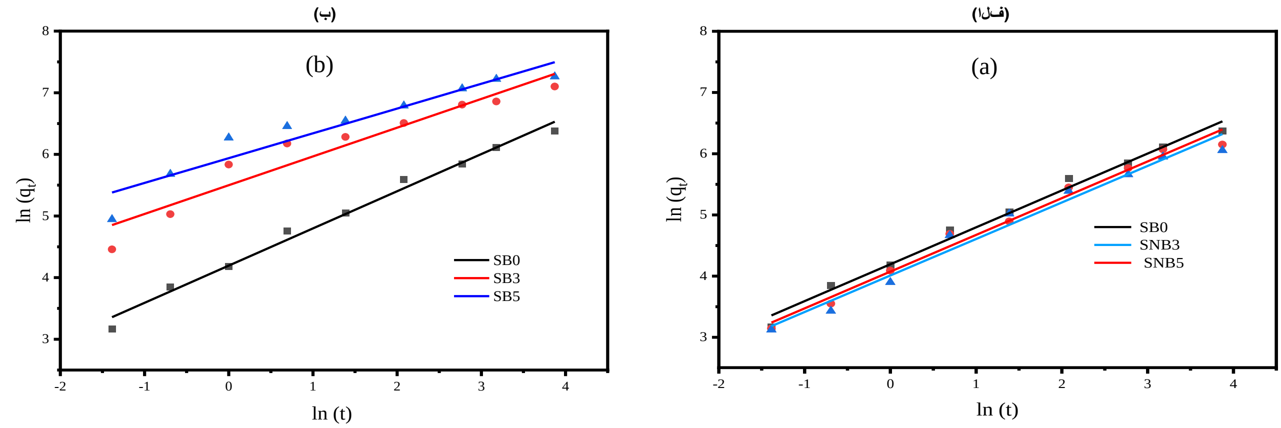
شکل ۶-ب نشان می‌دهد که افزودن بیوچار اصلاح‌شده، برخلاف بیوچار اصلاح‌نشده، باعث افزایش قابل ملاحظه جذب کادمیم در خاکی با ۴۳ درصد رس شد و این افزایش در سطح ۵ درصد بیشتر از سطح ۳ درصد بود. با توجه به نتایج جدول ۲، افزایش pH، مساحت سطح و نیز نسبت‌های O/C و H/C نقش مهمی در افزایش جذب کادمیم در خاک‌های تیمارشده با بیوچار اصلاح‌شده در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده داشتند (Li *et al*., 2017). بیوچار تولیدشده در پژوهش حاضر به‌دلیل نسبت‌های کوچک O/C و H/C به‌شدت کربونیزه، آروماتیزه و آبگریز بود. علت این امر، آبزدایی و حذف گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار ضمن پیرولیز است (Sahoo *et al*., 2021). نتایج نشان داد که اصلاح چنین بیوچارهایی با $MgCl_2$ می‌تواند ضمن افزایش این نسبت‌ها، باعث افزایش pH و مساحت سطح بیوچار شده و در نتیجه جذب فلزات سنگینی مانند کادمیم را افزایش دهد. این‌حال، تفکیک نقش هریک از عوامل یادشده مستلزم پژوهش‌های بیش‌تر است.

1- Physisorption
2- Boundary layer
3- Favorable
4- Unfavorable



شکل ٤- برازش معادله شبه مرتبه دوم به داده‌های سینتیک جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌شده

Figure 4- Fitting of pseudo second order equation to the adsorption kinetics data of Cd in the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% of unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar



شکل ٥- برازش معادله الوویچ به داده‌های سینتیک جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌نشده ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌شده

Figure 5- Fitting of Elovich equation to the adsorption kinetics data of Cd in the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar

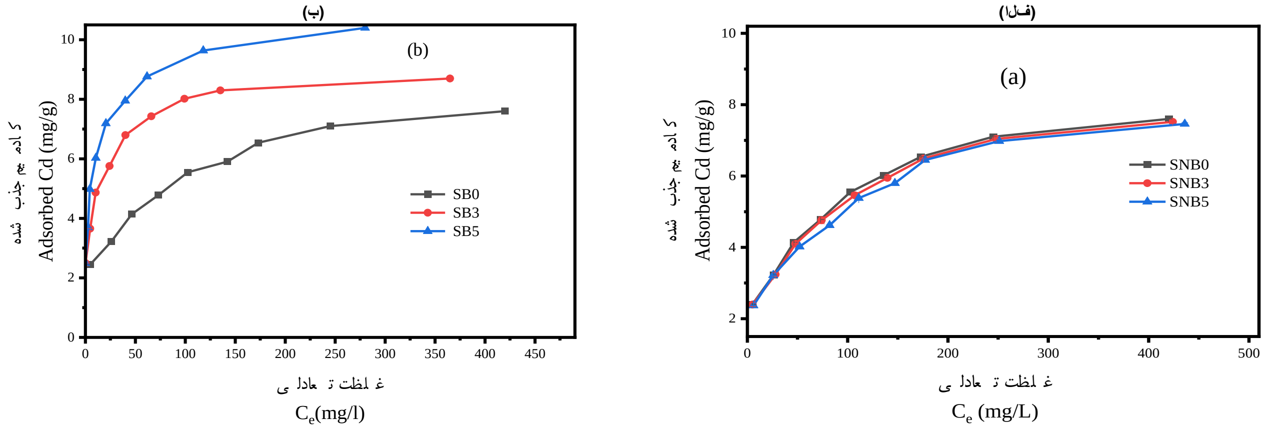
با توجه به طیف‌های FTIR و نیز تصاویر SEM-EDS (شکل ۲)، پوشش اکسی/هیدروکسید منیزیم در سطح بیوچارهای اصلاح‌شده، اثر مثبتی بر جذب کادمیم در خاک‌های تیمارشده با این نوع بیوچار داشت. گزارش شده است که ظرفیت جذب کادمیم توسط بیوچار اصلاح‌شده با $MgCl_2$، ۲/۳۶ برابر بیوچار اصلاح‌نشده بود (Deng *et al.*, 2021). این پژوهشگران با توجه به افزایش pzc بیوچار بعد از اصلاح با $MgCl_2$، افزایش جذب کادمیم توسط بیوچار اصلاح‌شده در مقایسه با بیوچار اصلاح‌نشده را به افزایش بار مثبت در سطح بیوچار نسبت دادند. با این‌حال، این توجیه می‌تواند برای افزایش جذب آنیون فسفات (Jiang *et al.*, 2018) قانع کننده باشد ولی برای فلزهای سنگینی مانند کادمیم، رسوب کردن در سطح پوشیده از اکسی/هیدروکسید منیزیم (Usman *et al.*, 2013) توجیه قانع‌کننده‌تری به نظر می‌رسد. رسوب $Cd(OH)_2$ در سطح بیوچار اصلاح‌شده و رهاسازی منیزیم به محلول نیز گزارش شده است (Yin *et al.*, 2021). گرچه برخی

پژوهشگران افزایش مساحت سطح (Xiang *et al*,. 2018) و برخی دیگر هر دو مکانیسم رسوب و افزایش مساحت سطح (Zhang *et al.*, 2020) را دخیل دانسته‌اند.

برازش مدل‌های همدما بر جذب کادمیم

پارامترهای حاصل از برازش شکل خطی مدل‌های فروندلیچ، لنگ‌مویر و تمکین به داده‌های همدمای جذب کادمیم در خاک‌های شاهد و تیمارشده با بیوچار (اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده) در جدول ۴ ارائه شده است.

نتایج نشان داد که دو مدل فروندلیچ (شکل ۷) و لنگ‌مویر (شکل ۸) رفتار جذب کادمیم را در خاک بهتر از مدل تمکین توصیف کردند (Zhang & Song, 2005). مدل لنگ‌مویر ضرایب تعیین (r^2) بالاتری را نسبت به مدل فروندلیچ نشان داد. این موضوع برای جذب کادمیم توسط رسوب تیمارشده با بیوچاری که با $MgCl_2$ اصلاح‌شده بود نیز مشاهده شد (Tao *et al.*, 2019). با این‌حال، مدل فروندلیچ به‌دلیل خطای معیار تخمین (SEE) پایین‌تر نسبت به مدل لنگ‌مویر برتری داشت (جدول ۴). سلیمانیان و همکاران (Soleymanian *et al.*, 2021) گزارش کردند که مدل فروندلیچ همدمای جذب کادمیم توسط بیوچار را بهتر از مدل لنگ‌مویر توصیف کرد. بیشترین ظرفیت جذب کادمیم در تیمار SB5 مشاهده شد که نسبت به شاهد ۲۸/۷ درصد بیشتر بود. این ظرفیت برای تیمارهای SB به‌میزان ۲۲/۷ درصد بیشتر از تیمارهای SNB بود. تائو و همکاران (Tao *et al.*, 2019) نیز گزارش کردند که ظرفیت جذب کادمیم توسط رسوب در تیمار SB، ۲۴ درصد بیشتر از تیمار SNB بود. افزایش سطح کاربرد بیوچار در خاک از ۳ به ۵ درصد، ظرفیت جذب کادمیم را در تیمار SNB چندان تغییر نداد ولی باعث افزایش ۱۲/۵ درصدی در تیمار SB شد.



شکل ٦- همدماهای جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌شده

Figure 6- Isotherms of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Contro soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar

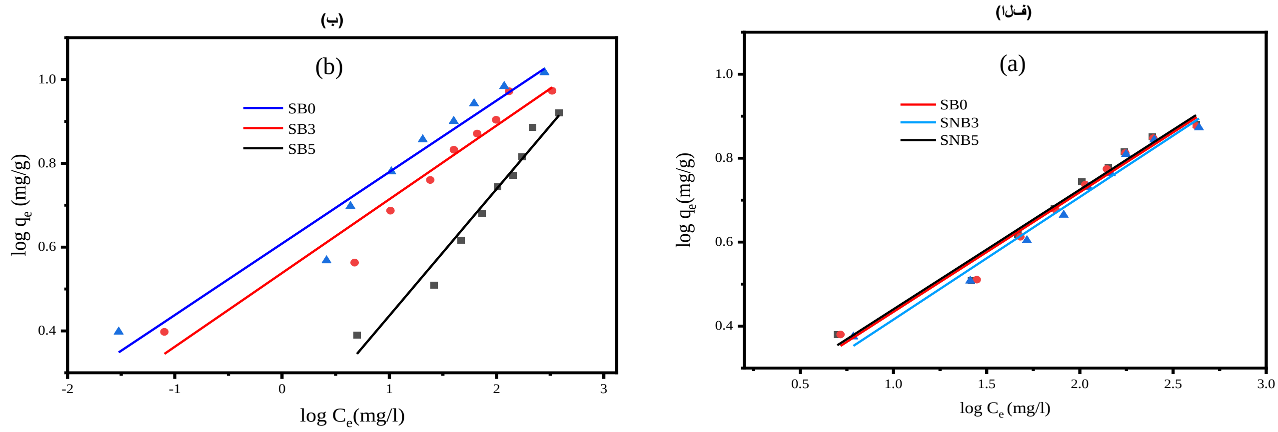
جدول ٤- پارامترهای برازش مدل‌های لنگ‌مویر، تمکین و فروندلیچ به داده‌های همدماهای جذب کادمیم

Table 4- Parameters of the Langmuir, Temkin, and Freundlich models fitted to the data of Cd adsorption isotherms

تیمار Teatment	لنگ‌مویر Langmuir				تمکین Temkin				فروندلیچ Freundlich			
	b (mg/g)	K_L (L/mg)	SEE (mg/g)	r^2	K_1 (mg/g)	K_2 (L/g)	SEE (mg/g)	r^2	n	K_F (L/g)	SEE (mg/g)	r^2
SB0	8.19	0.033	0.70	0.99	-0.29	1.27	0.47	0.93	3.57	1.46	0.28	0.96
SB3	9.37	0.210	1.09	0.99	3.63	0.85	0.77	0.86	6.28	3.47	0.53	0.95
SB5	10.54	0.130	1.19	0.99	4.54	0.93	0.98	0.88	5.88	4.06	0.55	0.94
SNB3	8.13	0.024	0.69	0.98	-0.39	1.27	0.46	0.93	3.54	1.40	0.29	0.97
SNB5	8.09	0.020	0.60	0.99	-0.60	1.29	0.94	0.95	3.42	1.32	0.28	0.98

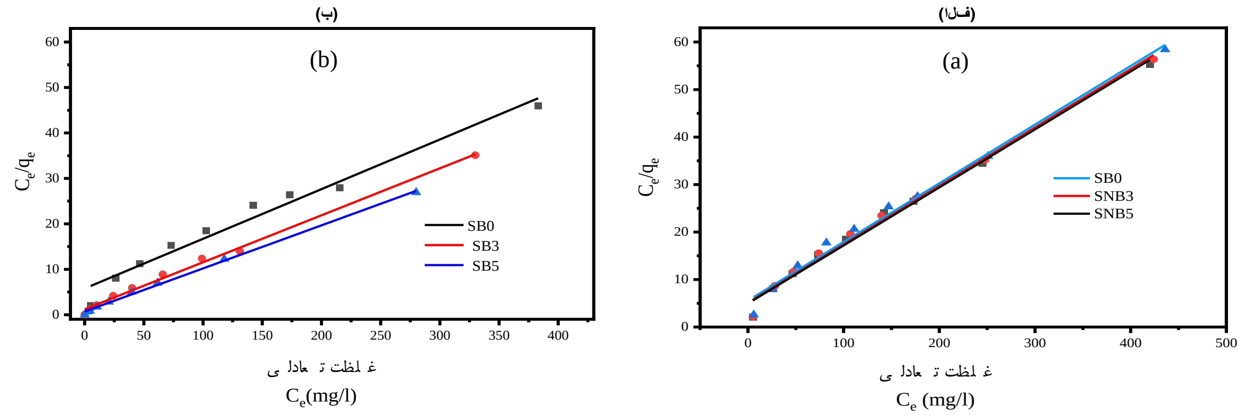
SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% biochar

به‌علاوه، این ظرفیت با افزودن بیوچار اصلاح‌نشده تحت تأثیر قرار نگرفت. ظرفیت جذب کادمیم برای خاک رس شنی شاهد (۸/۲ میلی‌گرم بر گرم) بیش‌تر از میانگین ظرفیت جذب کادمیم برای برخی خاک‌های رسی کانادا (۴/۹ میلی‌گرم بر گرم) بود (John, 1972). اصلاح بیوچار با $MgCl_2$ نه تنها ظرفیت جذب کادمیم، بلکه تمایل به جذب آن را در خاک افزایش داد. به‌طوری‌که، شدت جذب کادمیم در تیمارهای SB نسبت به تیمارهای SNB به‌میزان ۷/۷ برابر بیشتر بود. این افزایش در نتایج تائو و همکاران (Tao *et al.*, 2019) ۱/۲ برابر بود. این پژوهشگران از بیوچار یک گیاه آبزی که در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس تهیه شده بود، استفاده کردند که ممکن است دلیل تفاوت نتایج باشد. برازش قابل قبول مدل فروندلیچ به داده‌های جذبی اغلب حکایت از ناهمگن بودن سطوح جذب‌کننده و جذب چندلایه‌ای دارد (Al-Ghouti & Da'ana, 2020). به‌علاوه، تیمارهای SB در مقایسه با تیمارهای SNB دارای پارامتر n بزرگتر و از این‌رو سطوح جذب ناهمگن‌تر با انرژی‌های جذب غیریکنواخت‌تر بودند که در تصاویر SEM-EDS (شکل ۲) بیوچارهای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده نیز مشهود بود. همچنین، پارامتر K_F این مدل نیز در تیمارهای SB نسبت به تیمارهای SNB افزایش نشان داد.



شکل ۷- برازش معادله فروندلیچ به داده‌های جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌نشده ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌شده

Figure 7- Freundlich equation fitted to the data of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar



شکل ۸- برازش معادله لنگمویر به داده‌های جذب کادمیم توسط خاک‌ها، الف) SB0: خاک شاهد (فاقد بیچار)، SNB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌نشده و SNB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌نشده ب) SB0: خاک شاهد (فاقد بیوچار)، SB3: خاک با ۳ درصد بیوچار اصلاح‌شده و SB5: خاک با ۵ درصد بیوچار اصلاح‌شده

Figure 8- Langmuir equation fitted to the data of Cd adsorption on the soils, a) SB0: Control soil (without biochar), SNB3: Soil amended with 3% unmodified biochar and SNB5: Soil amended with 5% unmodified biochar, b) SB0: Control soil (without biochar), SB3: Soil amended with 3% modified biochar and SB5: Soil amended with 5% modified biochar

نتیجه‌گیری

تیمار خاک با بیوچار پوسته برنج اصلاح‌شده با $MgCl_2$، جذب کادمیم توسط یک خاک شالیزاری با بافت رس شنی را افزایش داد. با این‌حال، کاربرد بیوچار اصلاح‌نشده تأثیر چندانی بر جذب این فلز سنگین نداشت. مدل‌های الوویچ و فروندلیچ با حداقل خطای معیار تخمین، بهترین برازش را به داده‌های سینتیکی و همدمایی جذب کادمیم توسط خاک‌ها داشتند. کاربرد بیوچار اصلاح‌شده نسبت به بیوچار اصلاح‌نشده سرعت، ظرفیت و نیز شدت جذب کادمیم را در خاک افزایش داد. به‌نظر می‌رسد که کاربرد بیوچار اصلاح‌شده با $MgCl_2$ می‌تواند تحرک و فراهمی کادمیم را در خاک کاهش داده و به تبع آن از آبشویی و جذب این فلز سنگین توسط گیاه بکاهد، هرچند که این یافته نیازمند مطالعات بیشتری است.

References

1. Agbovi, H.K., & Wilson, L.D. (2021). Adsorption processes in biopolymer systems: fundamentals to practical applications. p.1-51. In: Kalia S. (ed.) Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment. Indian Military Academy, Dehradun, India.
2. Al-Ghouti, M.A., & Da'ana, D.A. (2020).Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, *393*, 122383. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383
3. Allard, B., Hakansson K., & Karlsson S. (1986). The importance of sorption phenomena in relation to trace element speciation and mobility in speciation of metals in water, sediment and soil systems. p. 99-112. In Landner L. (ed.) Lecture Notes in Earth Sciences, no. 11. Springer, Berlin.
4. Allen, E.R., Ming, D.W., Hossner, L.R., & Henninger, D.L. (1995). Modeling transport kinetics in clinoptilolite-phosphate rock systems. *Soil Science Society of America Journal*, *59*(1), 248-255. https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900010039x
5. Allison, L.E., & Moodie, C.D. (1965). Carbonates. p. 1379-1396. In: Black C.A. (ed.) *Methods of Soil Analysis*, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
6. Ardean, C., Ciopec, M., Davidescu, C.M., Negrea, P., & Voda, R. (2020). Kinetics and thermodynamics studies for cadmium (II) adsorption onto functionalized chitosan with hexa-decyl-trimethyl-ammonium chloride. *Materials*, *13*(23), 5552. https://doi.org/10.3390/ma13235552
7. Azhar, M., ur Rehman, M.Z., Ali, S., Qayyum, M.F., Naeem, A., Ayub, M.A., ul Haq, M.A., Iqbal, A., & Rizwan, M. (2019). Comparative effectiveness of different biochars and conventional organic materials on growth, photosynthesis and cadmium accumulation in cereals. *Chemosphere*, *227*, 72-81. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.041
8. Bansal, R.C., Donnet, J.B., & Stoeckli, F. (1988). *Active carbon*. Marcel Dekker Inc., New York, USA.
9. Bashir, S., Rizwan, M.S., Salam, A., Fu, Q., Zhu, J., Shaaban, M., & Hu, H. (2018). Cadmium immobilization potential of rice straw-derived biochar, zeolite and rock phosphate: extraction techniques and adsorption mechanism. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicolgy*, *100*, 727–732. https://doi.org/10.1007/s00128-018-2310-z
10. Boostani, H.R., Najafi-Ghiri, M., & Hardie, A.G. (2019). Single and competitive adsorption isotherms of some heavy metals onto a light textured calcareous soil amended with agricultural wastes-biochars. *Archives of Agronomy and Soil Science*, *65*(3), 360-373. https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1503651
11. Chapman, H.D. (1965). Cation Exchange Capacity. p. 891-901. In: Black C.A. (ed) *Methods of Soil Analysis*, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
12. Creamer, A.E., Gao, B., Zimmerman, A., & Harris, W. (2018). Biomass-facilitated production of activated magnesium oxide nanoparticles with extraordinary CO_2 capture capacity. *Chemical Engineering Journal*, *334*, 81-88. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.035
13. Deng, Y., Li, X., Ni, F., Liu, Q., Yang, Y., Wang, M., Ao, T & Chen, W. (2021). Synthesis of magnesium modified biochar for removing copper, lead and cadmium in single and binary systems from aqueous solutions: adsorption mechanism. *Water*, *13*(5), 599. https://doi.org/10.3390/w13050599
14. Gao, X., Peng, Y., Zhou, Y., Adeel, M., & Chen, Q. (2019). Effects of magnesium ferrite biochar on the cadmium passivation in acidic soil and bioavailability for packoi (*Brassica chinensis* L.). *Journal of Environmental Management*, *251*, 109610. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109610
15. Gee, G.W., & Or, D. (2002). Partical Size Analysis. p. 201–214. In: Dane, J.H. and Topp, G.C. (eds) *Methods of Soil Analysis*. Part 4. Physical Methods. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
16. Genchi, G., Sinicropi, M.S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The effects of cadmium toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *17*(11), 3782 https://doi.org/10.3390/ijerph17113782
17. Golami, H., & Rahimi, G. (2020). The effect of carrot pulp derived biochar on the adsorption of cadmium and lead

in an acidic soil. *Journal of Water and Soil Conservation*, *27*(2), 1-23. (In Persian). https://doi.org/10.22069/JWSC.2020.16807.3230
18. Hansen, J.C., & Strawn, D.G. (2003). Kinetics of phosphorus release from manure-amended alkaline soil. *Soil Science*, *168*(12), 869-879. https://doi.org/10.1097/01.ss.0000106408.84926.8f
19. Ho, Y.S., & McKay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, *76*(4), 332-340. https://doi.org/10.1205/095758298529696
20. Hussain, B., Ashraf, M.N., Abbas, A., Li, J., & Farooq, M. (2021). Cadmium stress in paddy fields: Effects of soil conditions and remediation strategies. *Science of The Total Environment*, *754*, 142188. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142188
21. Jedynak, K., & Charmas, B. (2021). Preparation and characterization of physicochemical properties of spruce cone biochars activated by CO_2. *Materials*, *14*, 3859. https://doi.org/10.3390/ma14143859
22. Jiang, D., Chu, B., Amano, Y., & Machida, M. (2018). Removal and recovery of phosphate from water by Mg-laden biochar: batch and column studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *558*, 429-437. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.016
23. John, M.K. (1972). Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir model. *Canadian Journal of Soil Science*, *52*, 343-350. https://doi.org/10.4141/cjss72-046
24. Khan, Z.H., Gao, M., Qiu, W., & Song, Z. (2021b). Mechanism of novel MoS_2-modified biochar composites for removal of cadmium (II) from aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, *28*, 34979–34989. https://doi.org/10.1007/s11356-021-13199-9
25. Khan, M.A., Khan, S., Ding, X., Khan, A., & Alam, M. (2018). The effects of biochar and rice husk on adsorption and desorp-tion of cadmium on to soils with different water conditions (upland and saturated). *Chemosphere*, *193*, 1120–1126. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.110
26. Khan, S., Naushad, M., Lima, E.C., Zhang, S., Shaheen, S.M., & Rinklebe, J. (2021a). Global soil pollution by toxic elements: Current status and future perspectives on the risk assessment and remediation strategies–A review. *Journal of Hazardous Materials*, *417*, 126039. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126039
27. Kolodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J.J., Hayes, M.H.B., Kwapinski, W., & Hubicki Z. (2012). Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, *197*, 295-305. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.025
28. Krantev, A., Yordanova, R., Janda, T., Szalai, G., & Popova, L. (2008). Treatment with salicylic acid decreases the effect of cadmium on photosynthesis in maize plants. *Journal of Plant Physiology*, *165*(9), 920-931. https://doi.org/10.1016/j.jplph.2006.11.014.
29. Kubier, A., Wilkin, R.T., & Pichler, T. (2019). Cadmium in soils and groundwater: A review. *Applied Geochemistry*, *108*, 104388. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104388
30. Kumar, P.S., Ramakrishnan K., Dinesh Kirupha, S., & Sivanesan, S. (2010). Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *27*(2), 347–355. https://doi.org/10.1590/S0104-66322010000200013
31. Kumar, P.S., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S.D., Murugesan, A., & Sivanesan, S. (2012). Removal of cadmium (II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *29*(6), 756-768. https://doi.org/10.1007/s11814-011-0259-2
32. Li, Hongbo, Dong, X., da Silva, E.B., de Oliveira, L.M., Chen, Y., & Ma, L.Q. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, *178*, 466–478. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072
33. Li, Y., Yu, H., Liu, L., & Yu, H. (2021). Application of co-pyrolysis biochar for the adsorption and immobilization of heavy metals in contaminated environmental substrates. *Journal of Hazardous Materials*, *420*, 126655. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126655
34. Li, L., Long, A., & Fossum, B. (2023). Michael Kaiser effects of pyrolysis temperature and feedstock type on biochar characteristics pertinent to soil carbon and soil health: A meta-analysis. *Soil Use and Management 39*, 43–52. https://doi.org/10.1111/sum.12848
35. Lindsay, W.L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, *42*(3), 421-428. https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200030009x
36. Liu, C., Frenkel, A.I., Vairavamurthy, A., & Huang, P.M. (2001). Sorption of cadmium on humic acid: Mechanistic and kinetic studies with atomic force microscopy and X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Canadian Journal of Soil Science*, *81*(3), 337-348. https://doi.org/10.4141/S00-070
37. Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Naidu, R. (2012). Cadmium sorption and desorption in soils: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *42*(5), 489–533. https://doi.org/10.1080/10643389.2010.520234
38. Nelson, D.W., & Sommers L.E. (1996). Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. p. 961-1010. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*, Part 3. Chemical Methods. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.

39. Qin, G., Niu, Z., Yu, J., Li, Z., Ma, J., & Xiang, P. (2021). Soil heavy metal pollution and food safety in China: Effects, sources and removing technology. *Chemosphere*, *267*, 129205. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129205.
40. Qiu, Y., Zhang, Q., Li, M., Fan, Z., Sang, W., Xie, C., & Niu, D. (2019). Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by modified biochars: comparison of modification methods. *Water, Air, & Soil Pollution*, *230*(4), 1-11. https://doi.org/10.1007/s11270-019-4135-8
41. Rhoades, J.D. (1996). Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids. p. 417-43. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*, Part 3. Chemical Methods. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
42. Richards, L.A. (1954). *Diagnosis and Improvement of Saline Alkali Soils*. Agriculture Handbook no. 60. US Department of Agriculture, Washington DC.
43. Saffari, M., Saffari, V.R., Aliabadi, M.M., Haghighi, M.J., & Moazallahi, M. (2016). Influence of organic and inorganic amendments on cadmium sorption in a calcareous soil. *Main Group Metal Chemistry*, *39*(5-6), 195-207. https://doi.org/10.1515/mgmc-2016-0028
44. Sahoo, S.S., Vijay, V.K., Chandra R., & Kumar, H.(2021). Production and characterization of biochar produced from slow pyrolysis of pigeon pea stalk and bamboo. *Cleaner Engineering and Technology*, *3*, 100101. https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100101
45. Shan, R., Li, W., Chen, Y., & Sun, X. (2020). Effects of Mg-modified biochar on the bioavailability of cadmium in soil. *BioResources*, *15*(4), 8008. https://doi.org/10.15376/biores.15.4.8008-8025
46. Shen, Z., Som, A.M., Wang, F., Jin, F., McMillan, O., & Al-Tabbaa, A. (2016a). Long-term impact of biochar on the immobilisation of nickel (II) and zinc (II) and the revegetation of a contaminated site. *Science of the Total Environment*, *542*, 771–776. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.057
47. Shen, Z., McMillan, O., Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2016b). Salisbury biochar did not affect the mobility or speciation of lead in kaolin in a short-term laboratory study. *Journal of Hazardous Materials*, *316*, 214-220. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.042
48. Singh, B., Camps-Arbestain, M., & Lehmann, J. (2017). *Biochar: A guide to analytical methods*. Csiro Publishing, Australia.
49. Srivastava, P., Singh, B., & Angove, M. (2005). Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, *290*, 28–38. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.036
50. Sizmur, T., Fresno, T., Akgül, G., Frost, H., & Moreno-Jiménez, E. (2017). Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. *Bioresource Technology*, *246*, 34-47. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082
51. Soleymanian, S., Norouzi, Z.G., Dorostkar,V., Movahednejad, M.H., & Rezakhazemi, M. (2022). Adsorption isotherm and kinetic models for cadmium removal from polluted water using clay, biochar and their complex. *Iran Journal of Soil Water Research*, *53*(3), 485-500. (In Persian) https://doi.org/10.22059/ijswr.2022.333498.669121
52. Song, J., Li, Y., Wang, Y., Zhong, L., Liu, Y., Sun, X., He, B., Li, Y., & Cao, S. (2021). Preparing biochars from cow hair waste produced in a tannery for dye wastewater treatment. *Materials*, *14*(7), 1690. https://doi.org/10.3390/ma14071690
53. Sparks, D.L. (1989). *Kinetics of Soil Chemical Processes*. Academic Press, New York.
54. Spokas, K.A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, *1*, 289-303. https://doi.org/10.4155/cmt.10.32
55. Tao, Q., Li, B., Li, Q., Han, X., Jiang, Y., Jupa, R., Wang, C., & Li, T. (2019). Simultaneous remediation of sediments contaminated with sulfamethoxazole and cadmium using magnesium-modified biochar derived from Thalia dealbata. *Science of the Total Environment*, *659*, 1448-1456. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.12.361
56. Thomas, G.W. (1996). Soil pH and Soil Acidity. p. 475-490. In: Sparks D.L. (ed.) *Methods of Soil Analysis*, Part 3. Chemical Methods. ASA & SSSA, Madison, Wis., USA.
57. Tóth, G., Hermann, T., Da Silva, M.R., & Montanarella, C. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, *88*, 299–309. https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.12.017
58. Usman, A.R.A., Sallam, A.Sh., Al-Omran, A., El-Naggar, A.H., Alenazi, K.K.H., Nadeem, M., & Al-Wabel, M.I. (2013). Chemically modified biochar produced from conocarpus wastes: An efficient sorbent for Fe(II) removal from acidic aqueous solutions. *Adsorption Science and Technology*, *31*(7), 573-657. https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.7.625
59. Wang, H., Gao, B., Wang, S., Fang, J., Xue, Y., & Yang, K. (2015). Removal of Pb (II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solutions by biochar derived from $KMnO_4$ treated hickory wood. *Bioresource Technology*, *197*, 356-362. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.132
60. Wu, J.H., Song, Q.M., Zhou, J.Y., Wu, Y.X., Liu, X.W., Liu, J.J., Zhou, L.L., Wu, Z.H., & Wu, W.C. (2021a). Cadmium threshold for acidic and multi-metal contaminated soil according to *Oryza sativa* L. Cadmium accumulation: Influential factors and prediction model. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *208*, 111420. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111420
61. Wu, J., Wang, T., Wang, J., Zhang, Y., & Pan, W.P. (2021b). A novel modified method for the efficient removal of

Pb and Cd from wastewater by biochar: Enhanced the ion exchange and precipitation capacity. *Science of the Total Environment*, *754*, 142150. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142150

62. Xiang, J., Lin, Q., Yao, X., & Yin, G. (2021). Removal of Cd from aqueous solution by chitosan coated MgO-biochar and its in-situ remediation of Cd-contaminated soil. *Environmental Research*, *195*, 110650. https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110650.
63. Xiang, J., Lin, Q., Cheng, S., Guo, J., Yao, X., Liu, Q., Yin, G., & Liu, D. (2018). Enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution by a magnesium oxide–rice husk biochar composite. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(14), 14032-14042. https://doi.org/10.1007/s11356-018-1594-1
64. Xiao, R., Wang, J.J., Li, R., Park, J., Meng, Y., Zhou, B., Pensky, S., & Zhang, Z. (2018). Enhanced sorption of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by diluted sulfuric acid-assisted MgO-coated biochar composite. *Chemosphere*, *208*, 408-416. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.175
65. Xu, Z., Lin, Y., Lin, Y., Yang, D., & Zheng, H. (2021). Adsorption behaviors of paper mill sludge biochar to remove Cu, Zn and As in wastewater. *Environmental Technology and Innovation*, *23*, 101616. https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101616
66. Yin, G., Tao, L., Chen, X., Bolan, N.S., Sarkar, B., Lin, Q., & Wang, H. (2021). Quantitative analysis on the mechanism of Cd^{2+} removal by $MgCl_2$-modified biochar in aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, *420*, 126487. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126487
67. Zhang, J., Hu, X., Yan, J., Long, L., & Xue, Y. (2020). Crayfish shell biochar modified with magnesium chloride and its effect on lead removal in aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, *27*(9), 9582-9588. https://doi.org/10.1007/s11356-020-07631-9
68. Zhang, L., & Song, F.B. (2005). Sorption and desorption characteristics of cadmium by four different soils in northeast China. *Chinese Geographical Science*, *15*(4), 343-347. https://doi.org/10.1007/s11769-005-0023-9
69. Zhu, S., Zhao, J., Zhao, N., Yang, X., Chen, C., & Shang, J. (2020). Goethite modified biochar as a multifunctional amendment for cationic Cd (II), anionic As (III), roxarsone, and phosphorus in soil and water. *Journal of Cleaner Production*, *247*, 119579. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119579
70. Zou, M., Zhou, S., Zhou, Y., Jia, Z., Guo, T., & Wang, J.(2022). Cadmium pollution of soil-rice ecosystems in rice cultivation dominated regions in China: A review. *Environmental Pollution*, *280*, 116965. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116965